

[54] Title of the Invention: Composition for Resistor and Resistor Using the Same

[11] Japanese Patent Laid-Open No.: 61-67901

[43] Opened: Apr. 8, 1986

[21] Application No.: 59-190411

[22] Filing Date: Sep. 11, 1984

[72] Inventor(s): Asada et al.

[71] Applicant: Shoei Chemical Inc.

[51] Int.Cl.: H01C 7/00

[Claims]

1. Composition for a resistor, comprising micro conductive powder, glass frit, and additive, characterized in that the glass frit has a thermal expansion coefficient substantially identical to a thermal expansion coefficient of an insulation substrate.

2. The composition of claim 1, wherein the additive is at least one selected from the group consisting of Cu, Al, Ti, Mn, Zr, Sb, Si, Th, La, Nd, Pm, and Sm.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a graph showing the relation between a sheet resistance and a TCR of conventional composition for a resistor having a thermal expansion coefficient which is not adjusted to match that of an insulation substrate.

Figs. 2-6 are graphs in which a curve A represents composition for a resistor according to the present invention, a curve B represents the conventional composition, and a curve C represents the conventional composition applied on a alumina substrate.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭61-67901

⑫ Int.Cl.¹
H 01 C 7/00

識別記号 庁内整理番号
2109-5E

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月8日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 抵抗組成物及びそれよりなる厚膜抵抗体

⑮ 特 願 昭59-190411
⑯ 出 願 昭59(1984)9月11日

⑰ 発明者 浅田 栄一 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄化学工業株式会社内
⑲ 発明者 江川 功 青梅市末広町2丁目9番2号 昭栄化学工業株式会社内
⑳ 発明者 斎藤 博之 青梅市末広町2丁目9番2号 昭栄化学工業株式会社内
㉑ 出願人 昭栄化学工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

明 稞 審

1. 発明の名称

抵抗組成物及びそれよりなる厚膜抵抗体

2. 特許請求の範囲

1 導電性微粉末とガラス質フリットと所望により添加剤とからなる抵抗組成物において、熱膨張係数が絶縁基板の熱膨張係数と略々等しいガラス質フリットを用いることを特徴とする抵抗組成物。

2 添加剤がCu、Al、Ti、Mn、Zr、Sb、Si、Th、La、Nd、Pm、Smの複数物から選ばれる1種又は2種以上である特許請求の範囲第1項記載の抵抗組成物。

3 絶縁基板と、その上に焼付けた導電性微粉末とガラスと所望により添加剤とからなる抵抗被膜より構成される抵抗体において、ガラスの熱膨張係数が絶縁基板の熱膨張係数と略々等しいことを特徴とする厚膜抵抗体。

4 添加剤がCu、Al、Ti、Mn、Zr、Sb、Si、Th、La、Nd、Pm、Smの複

化物から選ばれる1種又は2種以上である特許請求の範囲第3項記載の厚膜抵抗体。

5 絶縁基板として、アルミナ系セラミック以外の基板を用いる特許請求の範囲第3項又は第4項記載の厚膜抵抗体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、絶縁基板上に焼付けして厚膜抵抗体を形成するための抵抗組成物、特にアルミナ系セラミック以外の、熱膨張率の異なる種々の絶縁基板に適合する抵抗組成物及びそれから製造される厚膜抵抗体に関する。

従来の技術

従来よりRuO₂、Ru系多成分酸化物、Ag、Pdなどの導電成分と、ガラス質フリットと、必要に応じて添加剤とを有機ビヒクル中に分散させた抵抗組成物をアルミナ等のセラミック基板上に印刷、焼成して、厚膜抵抗体を製造することが知られている。厚膜抵抗体の抵抗値は、導電成分とガラス質フリットの比でほぼ決まり、金属酸化物

などの添加剤を適宜用いて TCR 等の特性の調整を行っている。

発明が解決すべき問題点

近年、抵抗回路基板として磁器被覆金属基板等の絶縁した金属基板、炭化珪素、窒化アルミニウムなど種々の基板が開発されており、実用に供せられるようになってきた。

ところが従来の抵抗組成物は、ほとんどが 96% アルミナなどのアルミナ系セラミック基板に使用することを前提として設計されているため、上記の新しい基板に適用すると、アルミナ基板に適用した場合とは異なる抵抗特性を示す。この傾向は特に抵抗値及び TCR (抵抗温度係数) 特性において顕著である。このため、従来より抵抗特性制御のために選択して添加していた金属酸化物等の添加剤や導電粒子、ガラスの粒径、組成等を再検討し、全面的に設計し直す必要を生じるが、この作業には困難が伴う。

本発明者らは、抵抗特性が基板によって変化するのは、主として抵抗体と基板間の熱膨張特性の

差と抵抗体-基板間の化学的相互作用の違いによるのであり、特に基板の熱膨張係数が抵抗値と TCR に大きな影響を与えることを見出した。即ち、従来の抵抗組成物ではおよそ $60 \sim 75 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の熱膨張係数を有するガラス質フリットを用いているが、これを他の基板に適用した場合、中抵抗～高抵抗域において、鉄、ステンレス鋼、銅など熱膨張係数がアルミナ系セラミック ($\approx 75 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$) より大きい基板ではアルミナ基板に比べてシート抵抗がやや小さく、かつ TCR が + 側にシフトし、ムライト、炭化珪素、窒化アルミニウム等熱膨張係数がアルミナより小さい基板では逆にシート抵抗がやや高めに、TCR は - 側に大きくシフトする。更にアルミナ以外では、高抵抗域で抵抗値が一般に極めて不安定になる。例えば TCR と抵抗値の関係を調べると、第 1 図に示すごとく、基板の熱膨張係数の違いによって変化する傾向がある。第 1 図は、 $\text{RuO}_2 / \text{ガラス質フリットの重量比が } 50/50 \sim 10/90$ の範囲で、添加剤による TCR 調整をしていない従

来の RuO_2 系抵抗組成物 (ガラスの熱膨張係数約 $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$) をアルミナ基板 (①)、アルミナより膨張率の大きいステンレス鋼基板 (②)、及び小さいムライト基板 (③) 上にそれぞれ印刷、焼付けし、シート抵抗値と TCR の関係を調べたものである。(但し、基板はいずれも抵抗体-基板間の反応を同一条件にするため、グレーディングしてある。)

抵抗特性が上述のように変化する理由は、次のように考えられる。

抵抗体焼成後、常温まで冷却すると、膨張率が抵抗組成物中のガラス質フリットより大きい基板は、熱収縮が大きいため抵抗体に圧縮応力がかかる。この抵抗体を常温から昇温すると、応力が少し解放され、抵抗値が高くなる方向に、即ち TCR が + にシフトする。基板の膨張係数の方が小さい場合は、逆に冷却後常温では抵抗体は引張り応力を受け抵抗値は高めにできるが、温度が上がると引張り応力は少し解放されて抵抗値が低くなる方向に、即ち TCR が - 側にシフトする。又、ガラ

スと基板間の熱膨張の差が大きいと抵抗体にかかる応力も大きくなり、わずかな温度差によって抵抗値が変動し易く、安定した抵抗値を示さなくなるものと思われる。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、抵抗組成物に用いるガラスの熱膨張特性を検討した結果、絶縁基板の熱膨張係数に極めて近い熱膨張係数を有するガラス質フリットを用いれば、アルミナ以外の基板を用いた場合にもアルミナ上とほぼ同じ抵抗特性を示すことを見出した。これにより、当技術分野において既に確立され常用されている、アルミナ基板を用いた場合の抵抗体の製造技術を、他の基板にそのまま適用できるという重要な効果がもたらされる。

即ち本発明は、導電性微粉末とガラス質フリットとを主成分とする抵抗組成物において、熱膨張係数が絶縁基板の熱膨張係数と略々等しいガラス質フリットを用いることを特徴とする抵抗組成物、及びこの組成物を絶縁基板上に焼付けてなる厚膜抵抗体に関するものである。

熱膨張係数は完全に一致させる必要はなく、ほぼ同等であれば、抵抗値が安定し、従来の抵抗組成物とアルミナ基板の組み合わせで得られる抵抗特性と近似の関係が、それぞれの基板に対して保たれる。ガラス質フリットの熱膨張係数の許容範囲は、基板やガラスの性質によっても異なるが、およそ〈基板の熱膨張係数〉± $(15 \times 10^{-7} / \text{°C})$ 程度であり、望ましくは± $(10 \times 10^{-7} / \text{°C})$ 、特に± $(5 \times 10^{-7} / \text{°C})$ の範囲がよい。ガラスの熱膨張係数が基板より小さい方が、特性的にはより良好である。

具体的には、例えば熱膨張係数の大きい鉄基板(約 $120 \times 10^{-7} / \text{°C}$)、フェライト系やマルテンサイト系ステンレス鋼板、(95~100× $10^{-7} / \text{°C}$)、電器被覆鋼基板(100~130× $10^{-7} / \text{°C}$)などの場合、ガラス質フリットも85~130× $10^{-7} / \text{°C}$ 位の大きいものを用いる。しかしあまり膨張率の大きいガラスは、化学組成の関係で抵抗用としての他の特性が適当でないことが多いので、オーステナイト系ステンレス

れる。

実施例

次に実施例によって本発明を説明する。

尚、比較のために用いた従来の抵抗組成物(以下Xシリーズといふ。)は、熱膨張係数約 $70 \times 10^{-7} / \text{°C}$ の剛性強化系ガラス質フリットと、RuO₂微粉末、及び必要により添加剤を抵抗値に応じて適宜配合し、有機ビヒクル中に分散させてペースト状にしてなるものである。添加剤は、TCRがほぼ0に近くなるように、低抵抗域ではMnO₂及びTiO₂、高抵抗域ではLa₂O₃とCuOをそれぞれおよそ0.5~4重員%の範囲で用い、中間抵抗域ではこれらを混合するか又は全く添加しないものを用いた。

実施例1

重量%でPb 0.20、SiO₂ 42、B₂O₃ 8、Al₂O₃ 5、CaO 18、K₂O 1、BaO 4、MgO 2からなる熱膨張係数約 $98 \times 10^{-7} / \text{°C}$ のガラス質フリット、RuO₂微粉末、及び必要により添加剤を混合し、有機ビヒクル中に分散さ

鋼板や銅(約 $170 \times 10^{-7} / \text{°C}$)などの場合でも、実際には $110 \sim 140 \times 10^{-7} / \text{°C}$ 程度までが限界である。一方低抵抗のムライト質セラミック(40~55× $10^{-7} / \text{°C}$)の場合は、40~ $65 \times 10^{-7} / \text{°C}$ 程度、炭化珪素系セラミック(約 $40 \times 10^{-7} / \text{°C}$)で $40 \sim 55 \times 10^{-7} / \text{°C}$ 程度、窒化アルミニウム系セラミック(約 $40 \sim 50 \times 10^{-7} / \text{°C}$)で $40 \sim 60 \times 10^{-7} / \text{°C}$ 程度のガラス質フリットを使用する。

抵抗組成物を適用する絶縁基板は、金属基板であればグレーズや疊層被覆によって絶縁化したものを使いる。セラミック系基板はグレーズしたものでもグレーズしていないものでも、効果は変わらない。

抵抗組成物には従来から用いられている添加剤を適宜配合して、TCR、耐湿性、耐摩耗性、レーザトリミング性など種々の特性を改善することができる。代表的な添加剤としてはCu、Al、Ti、Mn、Zr、Sb、Si、Th、La、Nd、Pm、Sm等の金属の酸化物などが挙げら

せて、約 $10 \Omega / \square \sim 1 M \Omega / \square$ の間の種々のシート抵抗を有する6種の抵抗組成物を作った。添加剤はXシリーズと同じものを用いて、TCRがほぼ0に近くなるように調整した。

これらの抵抗組成物をグレーズしたステンレス鋼板(SUS 430、熱膨張係数約 $95 \times 10^{-7} / \text{°C}$)上にそれぞれ印刷し、乾燥後、850°Cで焼成して抵抗体を製造した。

それぞれの抵抗体について、シート抵抗と25°C~125°CにおけるTCRを測定し、その関係を第2図に曲線Aで示した。

比較として、Xシリーズの抵抗組成物を同様にグレーズしたステンレス鋼板上に焼付けし、シート抵抗とTCRの関係を、第2図に併せて曲線Bで示した。

尚、Xシリーズの抵抗組成物を96%アルミナ基板上に焼付けしたときの結果も、比較のため同様に曲線Cで示した。

第2図から明らかのように、熱膨張係数の小さいガラス質フリットを用いた場合は、曲線Bのよ

うに TCR が大きく + 方向にずれる。又高抵抗側では、抵抗値が僅かな温度の変化で変動し安定しないため、測定不可能であった。これに対し本発明では、曲線 A のように熱膨張係数がステンレス鋼板に極めて近いガラス質フリットを用いることにより、従来の抵抗組成物をアルミナ基板に焼付けたときの曲線 C とほぼ同等の TCR 特性を示し、TCR が $0 \pm 50 \text{ ppm}$ の良好な抵抗体を製造することができた。

実施例 2

重量 % で Pb 0.30, SiO₂ 58, B₂O₃ 5, Al₂O₃ 1, CaO 1, K₂O 5 からなる熱膨張係数約 $8.5 \times 10^{-7} / \text{°C}$ のガラス質フリット、RuO₂ 微粉末、添加剤を混合し、有機ビヒクル中に分散させて、実施例 1 と同様に約 $1.0 \sim 1 M \Omega / \square$ の回のシート抵抗を有する 6 種の抵抗組成物を作った。

これらの抵抗組成物を、実施例 1 と同様にグレーズしたステンレス鋼板上に焼付けして抵抗体を製造し、シート抵抗と TCR の関係を第 4 図に示す。

実施例 3 で用いた抵抗組成物、及び比較として X シリーズの抵抗組成物を、磁器被覆鋼基板（熱膨張係数約 $1.10 \times 10^{-7} / \text{°C}$ ）上にそれぞれ印刷し、乾燥後、850°C で焼成して抵抗体を製造し、シート抵抗と TCR の関係を第 5 図に曲線 A、B で示した。

実施例 5

重量 % で Pb 0.41, SiO₂ 39, B₂O₃ 10, Al₂O₃ 9, K₂O 1 からなる熱膨張係数約 $5.5 \times 10^{-7} / \text{°C}$ のガラス質フリット、RuO₂ 微粉末、添加剤を混合し、有機ビヒクル中に分散させて、実施例 1 と同様にして 6 種の抵抗組成物を作った。

これらの抵抗組成物、及び比較として X シリーズの抵抗組成物を、グレーズしたムライト系セラミック基板（熱膨張係数約 $5.5 \times 10^{-7} / \text{°C}$ ）上にそれぞれ印刷し、乾燥後、850°C で焼成して抵抗体を製造し、TCR とシート抵抗の関係を第 6 図に曲線 A、B で示した。

第 6 図から明らかなように、従来のガラス質フ

³ TCR を測定して第 2 図に曲線 A で示した。

比較として X シリーズの抵抗組成物を同様にステンレス鋼板上に焼付けし、TCR とシート抵抗の関係を第 3 図に曲線 B で示した。

第 3 図から明らかなように、本発明の抵抗組成物により TCR $0 \pm 50 \text{ ppm}$ の良好な抵抗体が得られた。

実施例 3

重量 % で Pb 0.10, SiO₂ 45, B₂O₃ 5, Al₂O₃ 5, CaO 15, BaO 15, K₂O 5 からなる熱膨張係数約 $1.10 \times 10^{-7} / \text{°C}$ のガラス質フリット、RuO₂ 微粉末、添加剤を混合し、有機ビヒクル中に分散させて、実施例 1 と同様に 6 種の抵抗組成物を作った。

これらの抵抗組成物、及び比較として X シリーズの抵抗組成物を、実施例 1 と同様にグレーズしたステンレス鋼板上にそれぞれ焼付けして抵抗体を製造し、シート抵抗と TCR の関係を第 4 図に曲線 A、B で示した。

実施例 4

フリットを用いた場合は、TCR が大きく - 方向にずれ、又高抵抗側で抵抗値が安定しないが、ムライトに極めて近い熱膨張係数を有するガラス質フリットを用いることにより、従来の抵抗組成物をアルミナ基板に焼付けたときとほぼ同等の TCR 特性を示し、TCR が $0 \pm 50 \text{ ppm}$ の優れた抵抗体を製造することができた。

尚、実施例はすべて RuO₂ 系抵抗を用いたが、他の導電成分を使用したものでも効果は変わらない。

効果

本発明によれば、抵抗組成物中のガラス質フリットの熱膨張係数を絶縁基板と合せることにより、広範囲の抵抗域で極めて安定な抵抗値を示し、かつ従来のアルミナ基板系の場合とほぼ同等の TCR 特性が保たれるから、本質的に抵抗組成物の設計を変える必要がなく、従来と同じ技術を用いて TCR を調整できる。従って異なる基板に対しても、通常の導電成分 / ガラス比、シート抵抗が数 Ω / \square ~ 数 $M \Omega / \square$ の範囲ではほぼ 0 に近い TCR

を有する優れた抵抗シリーズを容易に製造することができ、基板の多様化に迅速に対応することが可能となる。

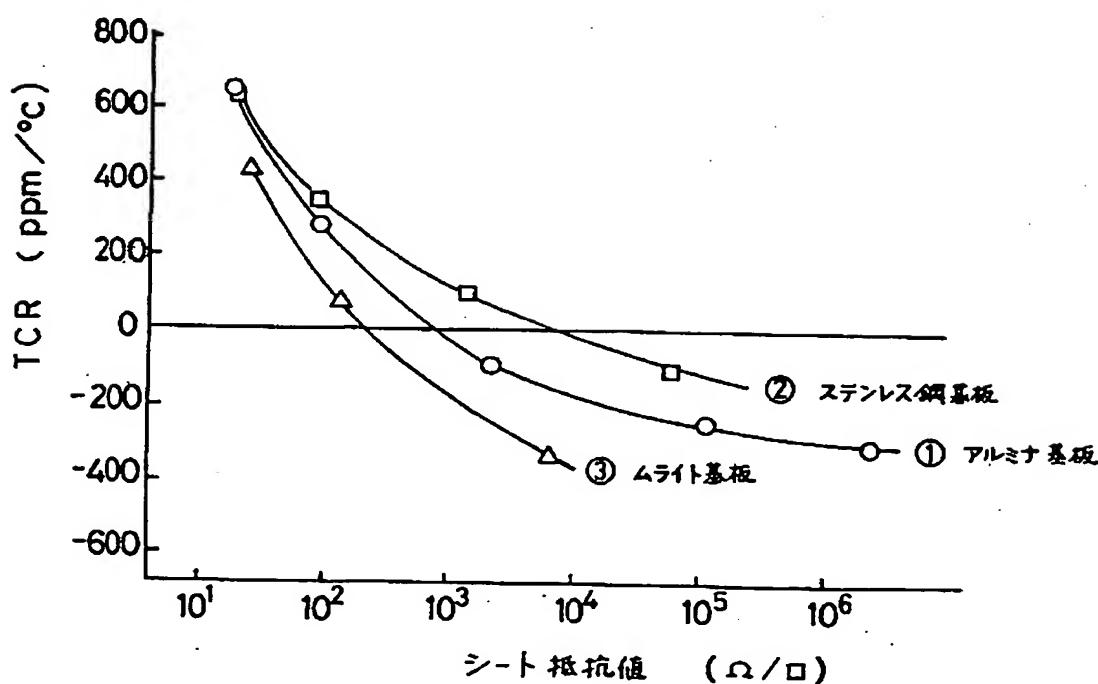
4. 図面の簡単な説明

第1図は、熱膨張係数の異なる基板上に、TCR調整をしていない従来の抵抗組成物を適用した場合の、シート抵抗とTCRの関係を示すグラフである。

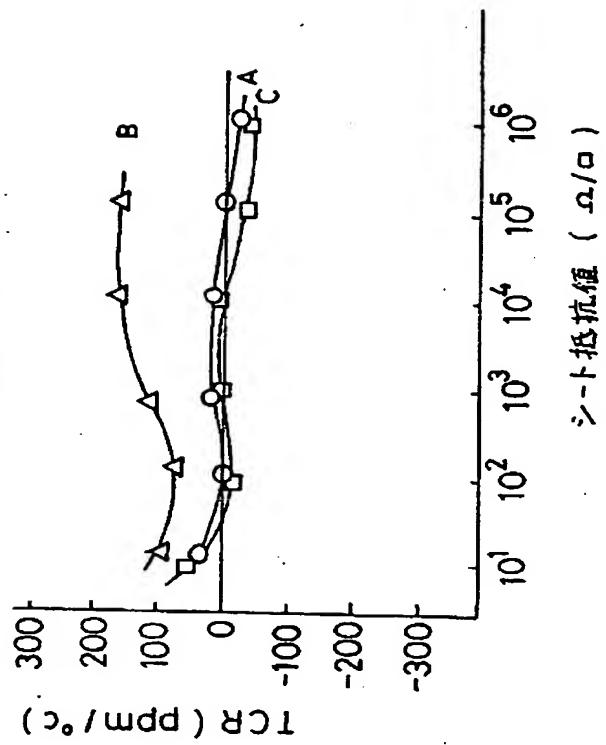
第2図～第6図は、実施例1～5で製造された抵抗体のシート抵抗とTCRの関係を示すグラフであり、曲線Aは本発明の抵抗組成物を、曲線Bは従来の抵抗組成物を用いたもの、曲線Cは従来の抵抗組成物をアルミナ基板に適用した場合である。

特許出願人 国光化学工業株式会社

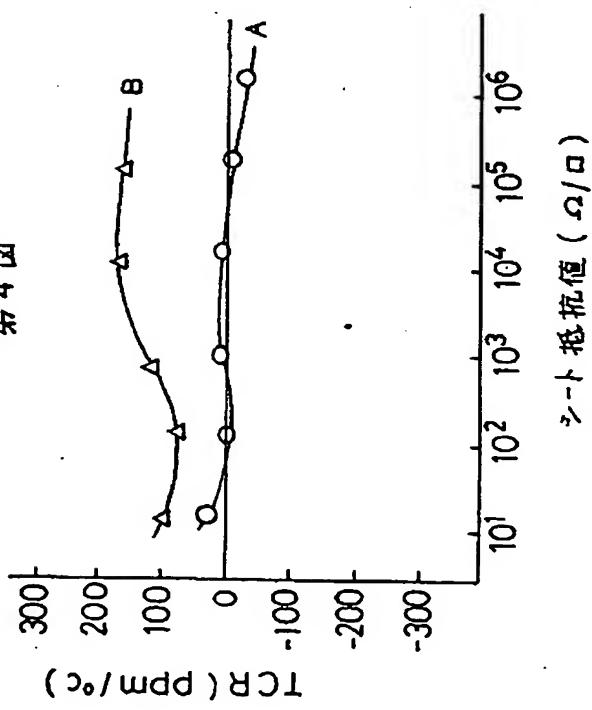
第1図



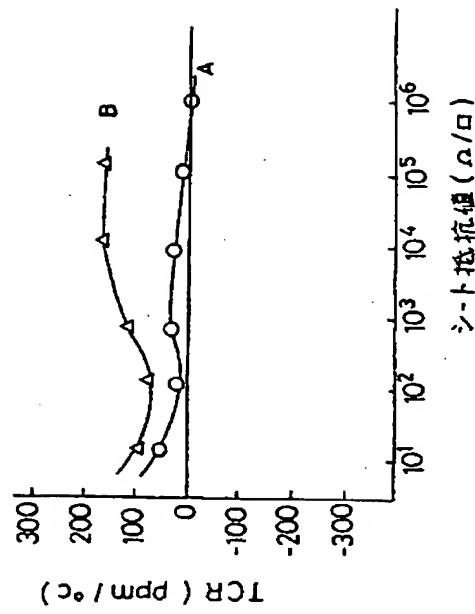
第2図



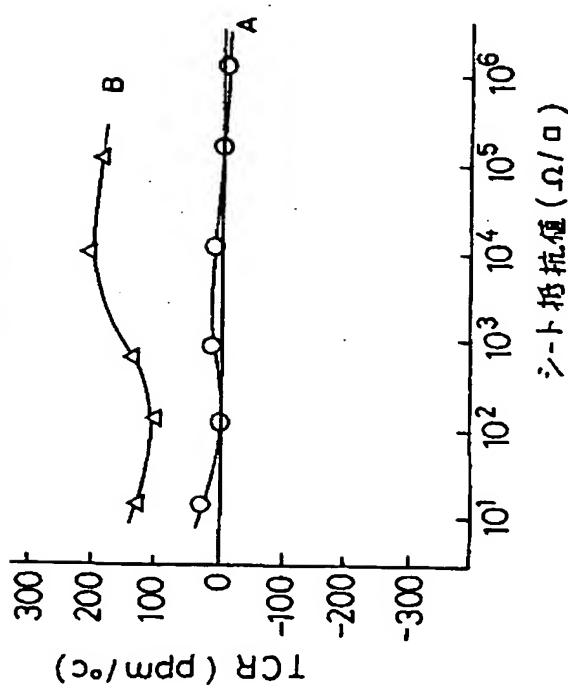
第4図



第3図



第5図



第6図

